



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Synthesis of Nitrogenous Activated Carbon

2014년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 현 재

Synthesis of Nitrogenous Activated Carbon

지도 교수 강 신 후

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 현 재

이현재의 공학석사 학위논문을 인준함

2014년 8월

위 원 장 _____ 박 찬 _____ (인)

부위원장 _____ 남 기 태 _____ (인)

위 원 _____ 강 신 후 _____ (인)

초 록

Nitrogen doping 은 Activated carbon(이하 AC)의 특성을 조절하고, 다양한 응용 분야에 대한 잠재적 능력을 부여할 수 있는 효과적인 방법이다. 기본적인 AC 의 주요한 특성은 바로 큰 specific surface area(이하 SSA)와 pore volume 이다. 이 특성은 AC 의 주 응용 분야인 가스 흡착과 센서, 에너지 저장, 전기화학적 표면특성에 모두 중요한 역할을 하며 더 나아가 nitrogen 이 doping 되면 carbon matrix 의 전반적인 electron energy density 가 변화하여 carbon 재료만의 한계를 극복할 수 있는 가능성을 열어준다.

하지만 nitrogen 이 doping 된 경우 AC 의 기본적인 성질인 높은 SSA 와 큰 pore volume 이 기존의 AC 에 비해 매우 작은 값을 갖는 것이 일반적이다. 지금까지의 연구에 의하면 AC 에 nitrogen 을 doping 하는 방법은 다량의 nitrogen source 를 갖고 있는 precursor 를 이용하여 carbonization 하는 일종의 bottom up 방식이다. 이들은 SSA 와 pore volume 이 낮기 때문에 이들을 향상시키기 위하여 미리 SSA 와 pore volume 이 매우 큰 carbon 을 가지고 top down 방식의 새로운 doping 방법을 사용하였다.

안정한 carbon 재료 내에 nitrogen 을 doping 하기 위해 많은 defect site 를 생성해야 하므로 먼저 carbon 을 oxidation 한 후에 oxygen functional group 들을 reduction 하면 많은 defect sites 가 생성되며 이 sites 는 nitrogen 이 doping 되기에 충분한 sites 가 되었다. 이렇게 얻은 N-doped AC 는 매우 높은 doping level 에도 불구하고 비교적 큰 SSA 와 pore volume 을 갖게 되었다. 일련의 과정들의 mechanism 과 properties 를 짚어나가 기존의 N-doped AC 들과는 다른 새로운 합성 방법과 이 재료만의 특성을 보이는 것이 이 논문의 취지이다.

주요어: 활성탄, 질소 도핑, 표면적, 기공 부피

학 번: 2012-20628

목 차

초록(국문)

표 목차

그림 목차

1. 서론	1
2. 실험과정	4
3. 결과 및 토의	8
4. 결론	23
5. 참고문헌	24

표 및 그림

초록(영문)

감사의 글

표 목차

표 1 Mechanical and Chemical activation 후 Activated carbon들의
Specific surface area와 micropore volume 그리고 mesopore volume

표 2 W20의 Oxidation time에 따른 oxidation level과 SSA

표 3 각 sample들의 I_D/I_G ratio와 SSA

표 4 Oxidation level에 따른 nitrogen contents와 SSA

그림 목차

그림 1 상용 AC 분말의 밀링 전 후 XRD pattern 변화

그림 2 건식 밀링 후 분말의 SEM image a) 상용 AC(reference), b) 5시간
건식 밀링 분말, c) 20시간 건식 밀링 분말

그림 3 KOH 처리 후 XRD pattern과 'R' value의 schematic image

그림 4 상용 AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

그림 5 dry-milled AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

그림 6 wet-milled AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

그림 7 산화 시간에 따른 Oxidized W20의 모습

그림 8 O-W20의 C 1s XPS profile

그림 9 oxidized(O-W20), thermal reduced(E-W20), nitrogen doped(N-

W20)된 W20의 XRD profile

그림 10 Oxidized carbon의 thermal reduction recovery에 관한 모식도

그림 11 N-W20의 SEM image와 TEM image

그림 12 N-W20의 N 1s XPS profile

그림 13 O-W20과 N-W20의 FT IR spectra 비교

그림 14 O-W20과 N-W20의 Thermo Gravimetric Analysis(TGA) profile

그림 15 AC, W20, O-W20, E- W20 그리고 N- W20의 Raman spectra

그림 16 N-doped activated carbon의 SSA와 nitrogen contents의 관계

1. 서론

탄소 재료는 지난 수 십 년간 다양한 형태의 재료로 연구되고 활용되어 왔으며 특히 Graphene, CNT, CNF, Fullerene, CNR 등 고기능의 나노 구조 재료들이 발견되면서 급격한 발전을 겪어왔다. 이들은 Electrical, electrochemical, mechanical adsorptive, capacitive 성능이 탁월하여, Field Effect Transistor(FET), Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC), Energy storage, Gas adsorption 및 selectivity, catalyst 등 다방면의 재료로 활발하게 연구되고 있다 ^{1,2}.

한편 이들 탄소재료들의 기능을 강화하기 위해 다양한 시도가 있어왔는데, 그 중 한 가지는 바로 nitrogen doping 이다. Nitrogen doping 을 하면 pristine carbon materials 와는 다른 성질을 갖게 된다 ³. 예를 들어 nitrogen dopant 와 이웃하는 carbon atom 의 charge distribution 과 spin density 등이 영향을 받아 소위 "activation region" 혹은 "active site"가 된다. 이러한 activated region 은 electrochemical 분야에서 촉매로써 역할을 할 수 있고 ⁴⁻⁷, 혹은 metal nanoparticle 이 잘 붙을 수 있는 역할을 수행하기도 한다 ⁸.

Carbon 재료 중에서 가장 높은 specific surface area(SSA)와 큰 pore volume 을 갖는 성질로 인하여 친환경 재료와 sustainable energy storage 재료 분야에서 각광 받고 있는 Activated Carbon(AC) 또한 위에서 언급한 modification 및 functionalization 으로서 nitrogen doping 연구가 많이 진행되어 왔다⁹⁻¹⁴. 하지만 위에서 언급한 고기능 nano structure 재료와는 달리 AC 에 nitrogen doping 을 하는 기존 연구들은 SSA 와 pore volume 등이 pristine AC 보다 현저히 떨어지는 양상을 보여왔다. 그 이유는 carbon 재료 자체에 nitrogen 을 doping 하기 위해서는 강한 C-C sp² hybridization bonding 을 깨는 과정이 필요하여 기존에 있어왔던 thermal treatment, plasma treatment, arc discharge method 등의 고온의 process 들은 모두 AC 의 SSA 를 현격하게 감소시키며 doping 된 nitrogen contents 또한 비교적 적다.

그렇기 때문에 근래의 방법들은 모두 Pyridine 이나 Polyacrylonitrile (PAN)과 polyethylenimine (PEI)등과 같이 이미 nitrogen source 를 갖고 있는 precursor 를 이용하여 carbonization 하는 bottom up 방식이다. 하지만 carbonization 으로 얻은 AC 의 SSA 는 한계가 있으며 이를 극복하기 위해 KOH activation 을 한다. 그러나 KOH activation process 는

doping 된 nitrogen contents 마저 제거하게 되어 또 한번 손실을 가져오게 된다.

이러한 한계점을 극복하기 위해 이번 연구에서는 AC 의 top down 방식으로써의 새로운 nitrogen doping 방법을 도입한다. 먼저 높은 표면적을 유지하기 위해 최대한 defect sites 가 많고 SSA 가 넓으며, pore volume 이 큰 super-activated carbon 을 제작하여, 더 쉽게 nitrogen 이 doping 될 수 있도록 oxidation and reduction 으로 defect sites 를 매우 많이 생성한다¹⁵⁻¹⁷. 이 때의 reduction 은 graphite oxide 를 exfoliation 하는 것과 같이 rapid thermal reduction 이며 reduction 이 됨과 동시에 생성된 수많은 defect sites 에 nitrogen 을 doping 하도록 한다.

본 논문은 AC 가 super-activation, oxidation 그리고 nitrogen doping 을 거치며 각각의 과정에서 어떻게 structure 와 morphology, surface chemistry 들이 변화하는지 고찰하고 최종적으로 oxidation level 과 nitrogen contents, specific surface area 사이의 관계를 보여주어, 본 연구가 여러 AC 응용분야의 성능을 향상시키기 위한 재료 설계 및 합성에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험과정

2.1. Mechanical activation

Activated carbon의 super-activation은 high energy ball milling과 KOH activation과정을 통해 이루어졌다. 원료 분말인 Activated carbon powder(Samchunri)를 사용하였다. 먼저 기계적 활성화방법으로 WC-Co coated stainless steel jar와 ball로 AC가 함께 Planetary mill(Fritsch Pulverisette 7, Germany)에서 진행되었다. Ball과 powder의 무게비(Ball to Powder Ratio, BPR)는 40:1이고 milling speed는 250rpm으로 고정하였고 milling time은 5hour와 20hour로 시간에 따른 효과를 보기 위해 구분 지었다. 이 때 milling condition은 건식과 습식 두 가지로 진행되었다. 건식의 경우 첨가물이 없는 반면, 습식은 jar에 ethanol을 ball과 powder가 잠길 정도로 붓는 방식이다. Milling된 분말은 125 mesh sieve로 걸러낸 후, 건식의 경우 미세한 분말로 얻었고 습식의 경우 젖은 분말을 추가적으로 oven에 90°C, 24hour 조건으로 얻었다. 이렇게 기계적 활성화가 끝난 분말을 XRD와 SEM 그리고 BET로 분석하였다.

2.2. Chemical activation

화학적 활성화방법으로는 잘 알려진 KOH activation이다. KOH(Samchuri)와 위에서 얻어진 AC분말들을 무게비(KOH to AC ratio) 4:1로 mortar에 hand mixing하여 alumina boat에 담아 alumina tube furnace에서 N_2 분위기로 30분간 purging한 후 800°C (heating rate $3^\circ\text{C}/\text{min}$)에서 1hour 동안 반응시키고 상온으로 cool down 시킨다(cooling rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$). 딱딱하게 굳어져서 나오는데 이를 비커에 distilled water와 함께 넣고 30분간 stirring한 후 vacuum filtration하여 부산물인 K_2CO_3 를 이온 상태로 제거한다. 마지막으로 oven에 90°C , 12hour로 건조하여 모든 활성화 과정을 마친다. 위와 마찬가지로 XRD, SEM, BET로 분석하였다.

2.3. Oxidation

이렇게 얻어진 carbon의 oxidation은 modified Hummers method를 이용한다. Jacketed beaker에 concentrated sulfuric acid(99% H_2SO_4 , Sigma Aldrich) 23ml를 30분 동안 0°C 로 냉각한 후 carbon 1g과 sodium nitrate($\geq 99.0\%$ $NaNO_3$, Sigma Aldrich) 0.5g을 넣고 서로 충분히 잘 섞이도록 15분간 stirring한다. Potassium

permanganate($\geq 99.0\%$ KMnO_4 , Sigma Aldrich) 3g을 천천히 넣어 온도가 15°C 를 넘지 않도록 추가한 후 다시 15분간 stirring하면 검은색을 띠던 mixture가 즉시 greenish black이 되는 것을 확인할 수 있다. 그 후 circulator를 35°C 로 올려 oxidation time을 다양하게 2h, 4h, 8h 또는 24h 동안 계속해서 stirring을 해주면 점차 갈색으로 변하게 된다. 그 후 46ml의 distilled water를 넣어주는데, 많은 열이 발생하므로 ice bath에서 진행하여 50°C 를 넘지 않도록 한다. 30분 후 상온에서 140ml의 distilled water를 넣고 30% H_2O_2 4ml를 넣으면 bubbling이 일어나면서 반응이 종료된다. 얻은 mixture의 metal ion과 sulfate ion을 제거하기 위해, 5% HCl 로 centrifugation을 14000rpm and 15min으로 하여 supernatant를 제거한 후 vacuum filtration에서 distilled water로 수 차례 반복하여 씻어준다. 이 후 Freeze dryer로 건조하여 보관한다.

2.4. Nitrogen doping

Nitrogen-doped activated carbon은 위에서 얻은 oxidized carbon을 이용하여 얻는다. 먼저 oxidized carbon을 long quartz tube 한쪽 끝에 quartz boat를 이용하여 넣고 Ar atmosphere로 30분간 purging한다. 이 후 550°C 로 furnace를 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 시키면서

tube 내부로 NH_3 gas를 50 ml/min으로 흘려 보낸다. Tube temperature가 550°C 에 도달하면, quartz boat가 furnace heat zone에 위치하도록 tube를 밀어 넣고 1~2분 후에 carbon powder들이 위로 솟구쳐 오르며 exfoliation-like reduction되는 것을 확인한다. 그 상태로 NH_3 에 의한 Nitriding을 1시간 유지한 후 cooling down하여 반응을 완료한다. 위의 sample들과 비교하여 XRD, SEM, TEM, XPS, FT IR, Raman, BET, TGA등의 분석을 행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Super-activation of Activated Carbon

High energy ball milling은 일반적으로 세가지 효과를 기대할 수 있다. particle들이 ball과 jar 또는 ball과 ball사이에서 rubbed되면서 첫째로 particle size reduction, 둘째로 amorphization, 마지막으로 defect site generation이 이루어진다.^{18,19} 그림 1은 planetary mill로 high energy ball milling한 Activated carbon(AC)들의 XRD profile이다. DAC는 dry-milled AC를, WAC는 wet-milled AC를 말하고 5와 20은 각각 milling time을 의미한다. 기본적으로 AC는 (002)면과 (10)면이 부분적으로 형성되어있는 turbostratic structure를 갖고 있다. 여기서 (10)면이란 (100)면과 (101)면의 peak이 겹쳐져 하나의 peak처럼 convolution되어 있음을 말한다.

Turbostratic structure의 특징 중 하나인 Broad한 (002) peak은 다음 두 가지로 설명된다. 첫째, carbon의 aromatic layer에 randomly oriented된 small dimension crystallites에 의해 interspacing distance가 달라지면서 shifted peak이 생성된다. 둘째, 25.5도 근처의 (002) band와 20도 근처의 (γ) band로 나뉘어져 있다.²⁰ (γ) band는

crystallites의 edge site에 붙은 aliphatic chain($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$)과 같은 saturated structure에 의해 나타남은 여러 저자들에 의해 알려졌다²⁰⁻²². aliphatic chain들은 carbon matrix내에서 crystallites간을 이어주기도 하며 crystallites의 layer들이 휘어지고 굽어지게 한다.

그림 1에서 AC를 비롯한 모든 sample에서 20도와 25.5도 사이의 band broadening을 확인할 수 있다. wet-milled AC에서는 milling효과에 의해 peak intensity maxima가 왼쪽으로 조금 shift됐으며 이는 앞서 다룬 ball milled carbon의 전형적인 거동을 따른다. 하지만 dry-milled AC의 경우 오히려 maxima peak이 오른쪽으로 옮겨갔으며 전형적인 (002)면 위치인 25.5도 근처와 일치한다. 이는 high energy ball milling을 250rpm으로 작동하였을 때, 온도가 500°C 이상 상승하는데 AC의 경우 460~670°C crystallization이 일어나 (002) band shift가 일어난 것으로 보인다.^{24,25}

한편 DAC-5는 (002)면에 대한 peak intensity에서 wet milled와 유사한 경향을 보였지만 DAC-20는 AC와 거의 같은 intensity를 유지하고 있다. 이는 milling시 약 500°C까지 올라가는데 이 온도에서 20시간 milled되어 carbon structure에 걸린 strain들이 annealed되어 기존의 AC structure에서 DAC-5를 거쳐 graphitization이 일어난

것으로 보인다. Dry-milled의 경우 특히 low angle 부근 peak의 감소를 보였는데 이는 뒤에서 더욱 자세히 다룰 것이다.

그림 2는 dry-milled AC의 SEM image이다. 보이는 바와 같이 DAC-5의 경우 particle size가 매우 작아졌음을 확인하였다. 하지만 DAC-20은 milling시에 jar의 바닥 면과 벽 면에 DAC-20 powder들이 눌러 붙어 비교적 높은 온도(>500°C)에서 입자들이 서로 agglomeration 되어 particle size가 다소 증가하였다.

표 1은 BET장비를 이용하여 SSA와 pore volume들을 측정한 data이다. Dry-milled AC의 경우 매우 작은 값을 나타내는데 이는 잘게 부수어진 carbon particle들이 서로 대부분의 pore structure를 막아 BET 장비의 SSA 및 pore size distribution 측정에 사용되는 N₂ 분자가 내부로 침투하지 못하여 SSA 또한 매우 작게 측정되었다.

하지만 chemical activation인 KOH treatment후에는 DAC와 WAC 모두 높은 SSA와 pore volume을 나타낸다. 표 1에 나타난 바와 같이 KOH activation후에는 pristine AC의 경우 SSA가 2816m²/g인데 반해 milled AC의 경우 SSA가 모두 3000m²/g이 넘는 값을 보여주어 mechanical activated AC의 SSA가 pristine AC에 비해

13.5%~30.0%까지 증가함을 확인할 수 있다.

그림 3은 KOH activation한 AC들의 XRD profile이다. 앞서 milled AC들과는 달리 turbostratic한 (002) band는 물론 γ band 또한 거의 사라지고 대부분의 structure가 무너진 전형적인 amorphous carbon의 모습을 확인할 수 있다²⁶. Dahn et al.은 carbon sheet의 single layer 수를 측정하는 수단으로 empirical parameter, R을 제안했다²⁷. R은 (002) bragg peak과 background의 intensity비로 나타내며, 그림 3에 schematic하게 표기하였다. R value가 감소하면 carbon의 single layer contents가 증가함을 의미하며, 상대적으로 큰 R value는 carbon structure내에 보다 많은 parallel single layers의 존재 즉, higher degree of graphitization을 의미한다. 그림 3에서 비교를 위해 reference로 달아 놓은 AC는 $R=1.475$ 로 1보다 큰 R 값을 가지는데 반해 나머지 KOH activation한 carbon들은 모두 $R \sim 1$ 로 대부분의 carbon이 single layer로 존재하며 극히 일부의 carbon만이 parallel layer로 구성되어 있음을 알 수 있다. 앞서 그림 1의 DAC의 low angle 부분의 intensity 감소를 설명하면 R value가 WAC에 비해 높다. 이것은 DAC의 경우 amorphous carbon이 감소하기 보다 randomly oriented한 WAC에 비해 parallel plane

stack들이 cluster로 존재한다(Ong and Yang 2000).

이들의 microstructure는 그림 3,4,5의 SEM image를 통해 확인할 수 있다. 그림 3에서 AC는 KOH activation 후에도 particle size가 그림 4,5의 milled AC들에 비해 매우 큰 것으로 확인된다. KOH activation에 의해 재료마다 큰 macropore가 육안으로도 확인되며 gas molecule들이 재료 내부로 깊숙이 침투할 수 있는 path를 제공한다. 이 macropore를 통해 mesopore, 더 나아가 micropore들이 발전할 수 있게 된다.

표 1의 data를 통해 mesopore, 더 나아가 micropore가 기존의 milled AC들보다 훨씬 많이 생성된 것을 확인할 수 있다. 특히 기존의 AC의 가장 높은 micropore volume이 $1.5\sim 1.7\text{cm}^3/\text{g}$ 정도 인데 비해 $2.07\text{cm}^3/\text{g}$ 의 micropore volume은 괄목할 만 하다. 종합하면 원료 분말인 AC의 SSA보다 activation을 거친 AC의 SSA가 약 2배 이상 증가하였고, mesopore는 WAC-5 KOH가 가장 큰 폭으로 증가하였으며, SSA와 micropore는 WAC-20 KOH가 가장 크게 증가하였다.

3.2. Oxidation of Carbon

많은 사람들이 연구한 Graphite와는 달리 AC는 대부분의 carbon이 parallel layered structure가 아니다. Graphite를 oxidation하면 소위 GO라 불리는 graphite oxide가 된다. GO는 layer와의 간격이 다양한 oxygen functional group들에 의해 0.34nm에서 0.65~0.75nm정도로 약 두 배 혹은 그 이상으로도 벌어지게 된다. 하지만 AC는 이러한 layered structure가 아니므로 oxidation후에 어떠한 특성을 나타낼지 예측할 수 없다.

이전 연구에서의 AC의 chemical oxidation은 주로 HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 (NH_4) $_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등의 oxidizing agents를 이용하였다. 어떤 oxidizing agent를 사용하느냐에 따라 oxidation level이 크게 달라지는데 위에 언급한 것 중 HNO_3 가 가장 oxidation level이 높다고 알려져 있다²⁸⁻³⁰. 하지만 근래 graphene 연구가 활발히 진행되면서 graphite를 oxidation하는데 가장 많이 쓰이는 Hummers method³¹로 activated carbon을 oxidation한 연구는 찾을 수 없었다. Hummers method는 graphite를 oxidation할 때 다른 어떤 방법보다 가장 실험 방법이 간단하고, 소요 시간이 짧은 oxidation process를 갖고 있다. 따라서 이번 연구에서는 Hummers method를 사용하기로

결정하였다. 또한 앞서 얻은 carbon중 WAC-20 KOH(이하 W20)가 가장 SSA도 클 뿐만 아니라 H_2SO_4 , $KMnO_4$ 와 같은 oxidizing agent와 골고루 reaction할 수 있는 미세한 micropore가 많기 때문에 W20을 앞으로 진행될 모든 실험의 sample로 정하였다.

Oxidation방법에 따라 상당히 다양한 결과가 나오는 GO처럼 Oxidized W20(이하 O-W20) 또한 그림 5와 같이 $35^{\circ}C$ 가 유지되는 oxidation time에 따라 다양한 색상의 powder로 얻었다. 그림 5는 2h, 4h, 8h, 그리고 24h의 oxidation time에 따른 O-W20들의 모습이다. 맨 왼쪽의 AC는 진한 검정색, O-W20 2h는 진한 고동색, 4h는 고동색, 8h일 때 밝은 갈색으로 나타났고 8h일때가 가장 전형적인 잘 산화된 GO의 색상과 같았고, extreme case로 오랫동안 oxidation한 24h의 경우 오히려 황록색으로 변화되었다.

표 2는 XPS로 확인한 표면의 oxidation level을 나타내고, 여전히 highly porous한 재료임을 확인하기 위해 SSA도 확인하였다. 24h sample을 제외하고는 Oxidation time에 따라 C/O ratio가 감소하여 oxidation level이 증가함을 알 수 있다. 8h sample의 경우 1.02의 ratio를 보이는데 기존의 graphite oxide가 2~3 정도임을 감안하면 매우 높은 수준이다. 이는 뒤에 XPS analysis에서 확인할 수 있다.

Oxidized W20 8h(이하 O-W20)의 XPS surface analysis한 결과(그림 6)에서 Carbon의 sp^2 bonding이 49.79% 이고 나머지 51.21%는 모두 C와 O의 bonding으로 이루어져 있다. 여기서 대략 절반의 carbon이 oxygen과 bonding되어 있음을 알 수 있는데 이는 roughly C/O ratio가 거의 1의 값을 갖고 이는 위의 C/O ratio와 거의 일치한다. 이는 매우 highly oxidation됐음을 알 수 있다. 주목할 점은 carboxyl기가 2.87%로 적은 양이다. 대부분의 carboxyl기는 carbon sheet의 edge site에 bonding하는데 oxygen 2개를 갖고 있는 carboxyl기가 적음에도 C/O ratio가 높다는 것은 in-plane carbon의 표면 대부분이 oxidation 됐음을 의미한다.

이렇게 준비한 O-W20이 GO를 thermal exfoliation하는 것과 같이 rapid thermal reduction이 가능한지 확인하기 위해 inert gas인 Ar 분위기에서 550°C thermal reduction을 하였고 1~2분 후에 powder가 위로 급격하게 솟구치는 것을 확인하였다. 그러나 graphite oxide이 exfoliation되는 것과는 다르게 엄청난 부피 팽창은 확인할 수 없다. 왜냐하면 graphite oxide의 경우 carbon dioxide가 방출될 시에 압력이 decomposition temperature인 200°C에서 40MPa이고 1000°C에서 130MPa에 이르는데³², O-W20의 경우 우선 layered

structure가 아니고 수많은 defect와 gas molecule이 쉽게 빠져나갈 수 있는 pore들이 발달되어 있기 때문에 material내에 그만큼 큰 압력이 걸릴 수 없기 때문이다. 하지만 Highly oxidized carbon을 rapid thermal reduction하면 carbon dioxide가 방출 시 carbon sheet가 크게 damage를 입어 수 많은 defect site가 형성된다³³. 이러한 defect site는 doping하기에 가장 적합한 site가 되어 3.3에서 논의할 nitrogen doping을 가능하게 한다.

3.3. Nitrogen doped Activated carbon

본격적인 nitrogen doping(N-W20)을 위의 rapid thermal reduction과 동일한 방법으로 NH₃분위기에서 진행하였고 이들의 비교를 위해 그림 9에서 XRD analysis를 진행하였다.

처음 oxidation sample(O-W20)은 reference로 나와있는 W20와 유사한 XRD profile을 갖고 있다. 즉 앞서 언급한 R value가 W20처럼 거의 1에 가깝다. 즉 turbostratic이기 보다는 amorphous한 oxidized carbon structure이다. Layered carbon sheet는 거의 존재하지 않고 randomly oriented한 monolayer로만 대부분 존재하며 sp³ bonding

carbon이 다량으로 존재하는 structure다. 일반적인 graphite oxide와 같이 10~13도에 sharp한 peak은 확인할 수 없다. 이는 layered structure가 아닌 amorphous structure이기 때문에 나타나는 현상이며 graphite oxide와 같이 균일하게 carbon sheet사이의 거리가 벌어지지 않는 것을 의미한다.

하지만 E-W20의 XRD profile을 보면 rapid thermal reduction 후에는 R value가 2.02로 증가하며 (002) band를 확인할 수 있다. 이는 550°C에서 oxygen functional group들이 떨어져 나갈 때 single sheet들이 stacked되어 carbon layer가 존재하는 turbostratic structure를 갖게 되기 때문이다.

한편 N-W20는 R value가 2.59로 증가하였고, (002) band가 high angle 쪽으로 shift된 것을 확인할 수 있다. Rapid thermal reduction때 발생한 defect site에 nitrogen이 doping되면서 "recovery"가 진행되었음을 알 수 있다. 그림 10은 graphite oxide의 thermal reduction recovery에 대한 모식도이다. 400도 이하의 온도에서는 edge의 carboxyl기가 가장 먼저 사라지고 일부 hydroxyl기가 phenol기로 변한다. 400도 이상의 온도로 올라가면 basal plane의 carbonyl기와 함께 대부분의 functional group들이

사라지고 소수의 phenol기와 hydroxyl기만 남는다. 일련의 과정에서 recovery가 일어나며³⁴, 이 때 doping된 nitrogen중 일부는 pyridinic N에서 graphitic N으로 recovery가 일어나게 된다.

그림 11의 SEM image에서는 N-W20이 많은 pore들을 갖고 있으며 이전 milled powder나 super-activated powder에 비해 particle size가 다소 커진 것을 볼 수 있다. TEM image에서는 amorphous한 carbon matrix에 부분 적으로 적은 layer들의 짧은 stacking이 존재하는 전형적인 turbostratic structure를 가시적으로 확인할 수 있다.

N-W20에 doping된 nitrogen이 carbon과 어떠한 bonding을 이루고 있는지 알아보기 위해 그림 12의 XPS를 보면, 51.15%의 nitrogen은 carbon과 pyridine으로 존재하며 23.30%는 pyrrolic, pyridonic 또는 cyano like nitrogen이며 마지막으로 25.55%는 quaternary혹은 graphitic nitrogen으로 존재한다. Major bonding인 pyridinic nitrogen은 electrochemical field에서 가장 effective한 site이다. 특징적인 부분은, cyano group은 sp³ bonding carbon에 nitrogen이 doping 되었을 때 나타나는 작용기로 기존의 carbon matrix가 amorphous하여 sp³ bonding이 많이 존재했음을 반증한다. 한편 앞서 언급했듯이 graphitic nitrogen은 pyridine이 recovery되면서

생성되어 1/4 가량의 bonding을 차지하게 되었다.

O-W20과 N-W20의 functional group들을 정성적으로 분석하기 위해 그림 13에서 FT IR spectra를 보여준다. 이 diagram에서는 보다 명확한 구분을 보여주기 위하여 C-C bonding과 C=C bonding 표기를 생략하였다. O-W20에서는 그림 12의 XPS에서 나타났던 다양한 oxygen functional group들을 재확인할 수 있고 N-W20에서는 oxygen functional group이 대부분 사라지고 nitrogen functional group들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 1150cm^{-1} 위치의 peak은 C-N stretching vibration peak으로 nitrogen doping의 가장 main이 되는 peak이다. 또한 1587 cm^{-1} 의 peak은 amine peak 즉, C-NH₂과 new C-N stretching vibration를 포함하고 있는 peak이다^{35,36}. 2189 cm^{-1} peak은 stretching vibration of bridging cyano(-CN) group peak이다. 그림 12의 XPS에서 언급했듯이 sp³ bonding의 amorphous carbon이 주 matrix였음을 확인할 수 있다.

O-W20이 어느 구간에서 oxygen functional group들이 날아가는지와 N-W20의 열적 안정성을 확인하기 위해서 Thermo Gravimetric Analysis를 실시하였다. 그림 14에서 볼 수 있듯이 앞의 O-W20은 200°C 근처에서 대부분의 oxygen loss가 일어났으며 온도가

올라가면서 서서히 떨어져 나간다. 이에 반해 N-W20은 100℃까지만 흡착되었던 수분이 날아가고 그 후에는 비교적 안정한 상태를 유지하다가 600℃ 부근에서 미처 날아가지 못한 oxygen들이 빠져 나간다. 이는 nitrogen doping시에 thermal reduction이 550℃까지만 진행되었기 때문에 그 이상의 온도에서 reduction되는 일부의 phenol기와 hydroxyl기들이 빠져나가기 때문이다.

그림 15과 표 3은 각각 Raman spectroscopy의 graph와 I_D/I_G 를 정리해놓은 표이다. I_D/I_G 는 carbon structure의 defect level을 알 수 있는 지표이다. 원료 분말인 AC의 경우 0.75로 비교적 가장 낮은 defect를 갖고 있다. Super-activation 후에 가장 많은 defect level에 도달하며 oxidation과 rapid thermal reduction 그리고 nitrogen doping 후에는 비교적 defect가 감소한다. 한편 O-W20과 E-W20는 I_D/I_G 로 나타나는 defect level은 같지만 oxygen functional group들이 사라지면서 BET가 1500m²/g까지 증가한다. E-W20은 O-W20에 비해 비교적 sharp한 peak을 보여주는데, 마치 XRD의 amorphous to graphite transition과 유사하다. E-W20의 peak sharpening은 recovery에 상응하는 self-healing으로 언급되기도 한다³⁷. Rapid thermal reduction과 nitrogen doping을 동시에 진행한 N-W20의

경우 nitrogen이 doping되면서 defect level이 다소 증가하였으며 SSA는 $844\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였다. 이는 앞서 그림 9의 XRD analysis에서 nitrogen이 doping되면서 recovery로 구조가 안정화되어 pore가 감소되고 plane들이 stacking되어 표면적을 감소시켰기 때문이다.

여기까지는 O-W20으로 nitrogen을 doping하여 N-W20이 어떤 structure를 갖는지 어떤 작용기를 갖는지 등을 확인하였고, 표 4에서 oxidation time에 따른 다양한 oxidized W20 sample들이 oxidation level이 증가함에 따라 nitrogen doping contents가 증가함을 볼 수 있다. Oxidation을 하지 않았거나(W20), rapid thermal reduction을 거치지 않고 furnace의 heat zone에 승온 시작부터 위치하여 천천히 oxygen functional group이 decomposition되었던 slow thermal reduction sample의 경우 nitrogen이 전혀 doping되지 않았거나 측정하기 어려울 만큼 조금 doping된 것을 확인할 수 있다.

Oxidation 0h, 2h, 4h, 8h에 따라 oxidation level이 증가하였으며 그에 따라 nitrogen doping level 또한 증가하지만 SSA는 그에 따라 감소하였다. 8h oxidation하였던 O-W20의 경우 가장 oxidation이 잘되었기 때문에 그만큼 reduction시에 defect site가 많았고 따라서

가장 많은 nitrogen이 doping되었지만, oxidation이 많이 진행되면
될수록 SSA는 감소하여 가장 적은 SSA를 갖게 되었다. 종합하면
super-activated carbon material의 nitrogen 함량과 SSA는 서로 trade
off 관계에 있으며 그림 16에 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 새로운 top down 방식으로 AC에 nitrogen을 doping 하는 방법을 연구하였다. Mechanical activation인 high energy ball milling process와 chemical activation인 KOH treatment로 SSA가 $3685\text{m}^2/\text{g}$ 이고 $2.07\text{cm}^3/\text{g}$ 의 micropore volume을 갖는 AC를 얻었고, Hummers method로 oxidation을 하여 시간에 따라 C/O ratio가 1.02~1.77에 이르는 highly oxidized AC를 제작하였으며, rapid thermal reduction과 동시에 nitrogen을 doping하였다. 이를 통해 $844\sim 1563\text{m}^2/\text{g}$ 의 비교적 높은 specific surface area를 유지하면서 2.2% 부터 12.4%까지 nitrogen contents를 oxidation 정도에 따라 조절할 수 있었다.

5. 참고 문헌

- (1) Frackowiak, E.; Beguin, F. *Carbon* **2001**, *39*, 937.
- (2) Wei, J.; Zhou, D.; Sun, Z.; Deng, Y.; Xia, Y.; Zhao, D. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 2322.
- (3) Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. *Science* **2009**, *324*, 768.
- (4) Liu, M.; Song, Y.; He, S.; Tjiu, W. W.; Pan, J.; Xia, Y.-Y.; Liu, T. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 4214.
- (5) Yu, L.; Pan, X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. *Journal of Catalysis* **2011**, *282*, 183.
- (6) Zhang, L.; Xia, Z. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 11170.
- (7) Zheng, Y.; Liu, J.; Liang, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6717.
- (8) Groves, M. N.; Chan, A. S. W.; Malardier-Jugroot, C.; Jugroot, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 214.
- (9) Li, L.; Liu, E.; Li, J.; Yang, Y.; Shen, H.; Huang, Z.; Xiang, X.; Li, W. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 1516.
- (10) Kim, N. D.; Kim, W.; Joo, J. B.; Oh, S.; Kim, P.; Kim, Y.; Yi, J. *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 671.
- (11) Yang, C. M.; Kaneko, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 236.
- (12) Xing, W.; Liu, C.; Zhou, Z.; Zhang, L.; Zhou, J.; Zhuo, S.; Yan, Z.; Gao, H.; Wang, G.; Qiao, S. Z. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7323.
- (13) Zhang, B.; Wen, Z.; Ci, S.; Mao, S.; Chen, J.; He, Z. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 7464.
- (14) Nandi, M.; Okada, K.; Dutta, A.; Bhaumik, A.; Maruyama, J.; Derks, D.; Uyama, H. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 10283.
- (15) Lin, Z.; Waller, G.; Liu, Y.; Liu, M.; Wong, C.-P. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 884.
- (16) Geng, D.; Chen, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Li, R.; Sun, X.; Ye, S.; Knights, S. *Energy*

& Environmental Science **2011**, *4*, 760.

- (17) Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15939.
- (18) Welham, N. J.; Williams, J. S. *Carbon* **1998**, *36*, 1309.
- (19) Welham, N. J.; Berbenni, V.; Chapman, P. G. *J. Alloy. Compd.* **003**, 349, 255.
- (20) Manoj, B.; Kunjomana, A. G. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 3127.
- (21) Lu, L.; Sahajwalla, V.; Kong, C.; Harris, D. *Carbon* **2001**, *39*, 1821.
- (22) Manoj, B.; Elcey, C. D. *Research Journal of Chemistry and Environment* **2013**, *17*, 11.
- (24) Tang, J.; Zhao, W.; Li, L.; Falster, A. U.; Simmons, W. B.; Zhou, W. L.; Ikuhara, Y.; Zhang, J. H. *Journal of Materials Research* **1996**, *11*, 733.
- (25) Nyaiesh, A. R.; Nowak, W. B. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1983**, *1*, 308.
- (26) Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Ishikawa, E.; Kobayashi, M.; Toda, Y.; Shiraishi, M. *Fuel* **2002**, *81*, 1717.
- (27) Liu, Y. H.; Xue, J. S.; Zheng, T.; Dahn, J. R. *Carbon* **1996**, *34*, 193.
- (28) Choma, J.; Burakiewicz-Mortka, W.; Jaroniec, M.; Li, Z.; Klinik, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *214*, 438.
- (29) El-Hendawy, A. N. A. *Carbon* **2003**, *41*, 713.
- (30) Macias-Garcia, A.; Diaz-Diez, M. A.; Cuerda-Correa, E. M.; Olivares-Marin, M.; Ganan-Gomez, J. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 5972.
- (31) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (32) McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4396.
- (33) Schniepp, H. C.; Li, J. L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8535.

- (34) Ganguly, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P.; Hamilton, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 17009.
- (35) Park, S.; Dikin, D. A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15801.
- (36) Bezrodna, T.; Puchkovska, G.; Shimanovska, V.; Chashechnikova, I.; Khalyavka, T.; Baran, J. *Applied Surface Science* **2003**, *214*, 222.
- (37) Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. *Nano Letters* **2008**, *8*, 36.

표 및 그림

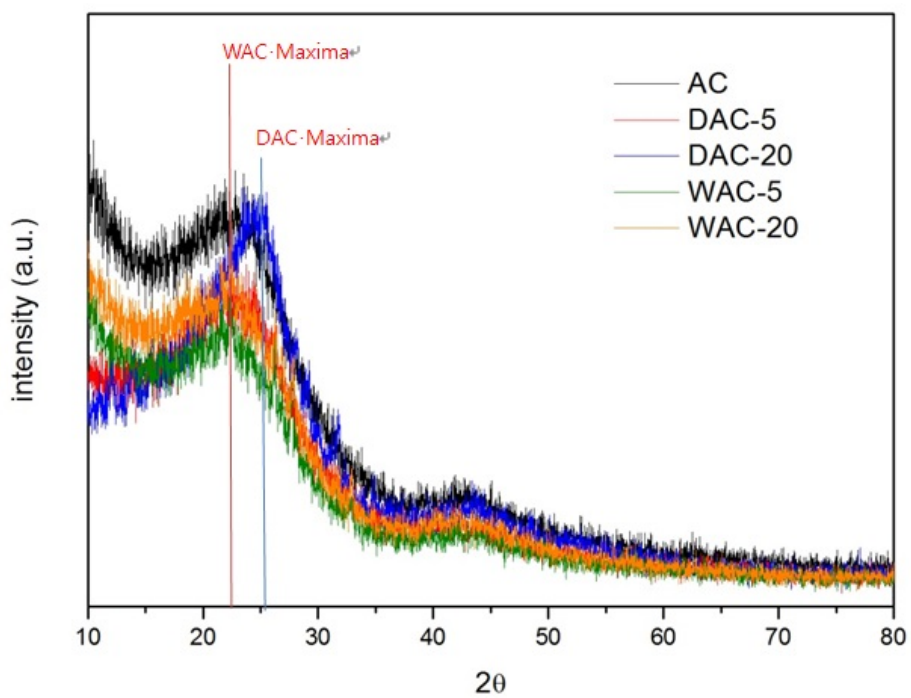


그림 17 상용 AC 분말의 밀링 전 후 XRD pattern 변화

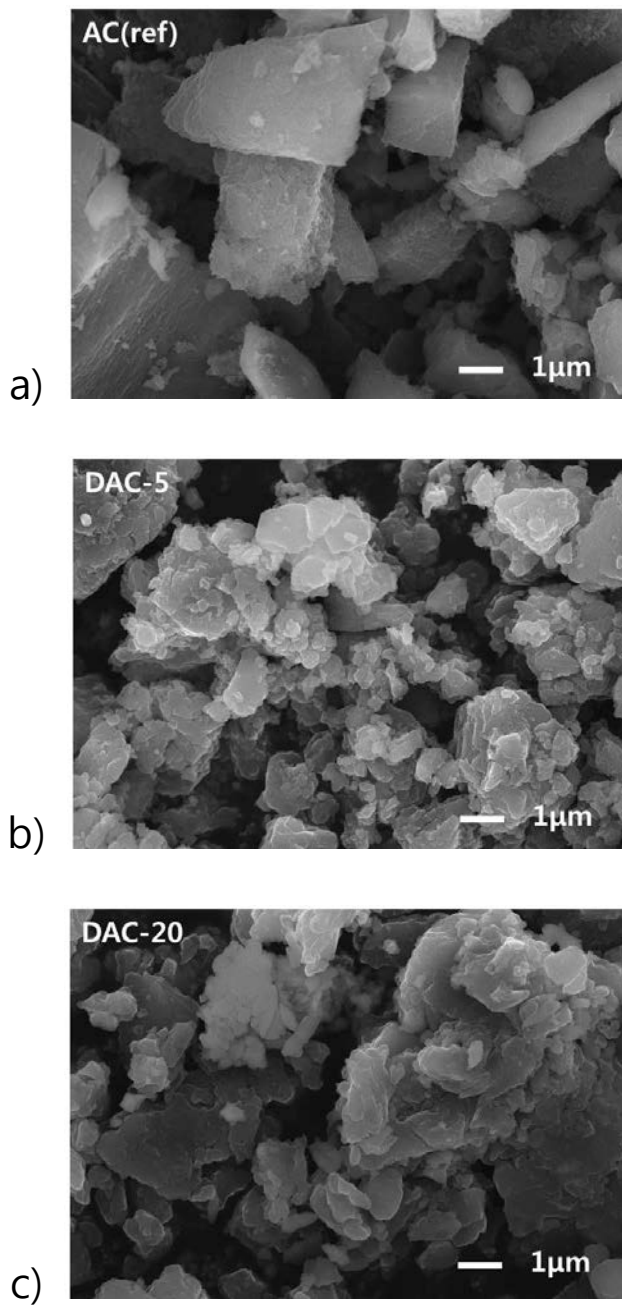


그림 18 건식 밀링 후 분말의 SEM image a) 상용 AC, b,c)각각 5,20시간 분말

Sample	BET SSA (m ² /g)	Micropore (cm ³ /g)	Mesopore (cm ³ /g)
AC	1573	0.60	0.77
DAC-5	471	0.20	0.14
DAC-20	19	0.0046	0.04
WAC-5	1083	0.41	0.79
WAC-20	1012	0.43	0.21
AC KOH	2816	1.41	0.66
DAC-5 KOH	3197	1.65	0.87
DAC-20 KOH	3668	1.77	0.65
WAC-5 KOH	3269	1.55	1.12
WAC-20 KOH	3685	2.07	0.56

표 5 Mechanical and Chemical activation 후 Activated carbon들의 Specific surface area와 micropore volume 그리고 mesopore volume

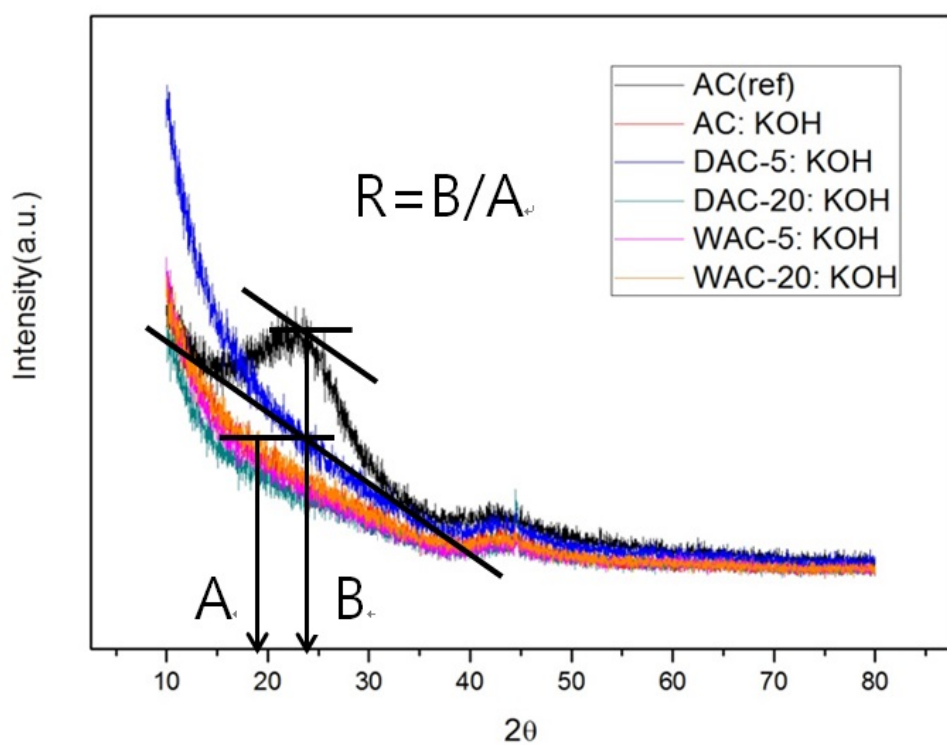


그림 19 KOH 처리 후 XRD pattern과 'R' value의 schematic image

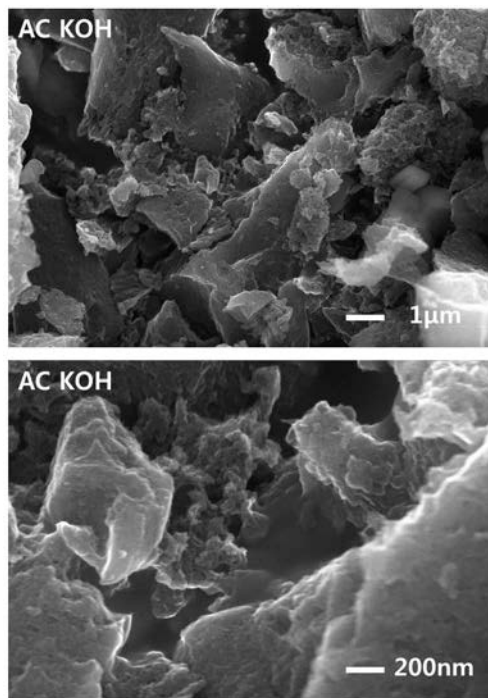


그림 20 상용 AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

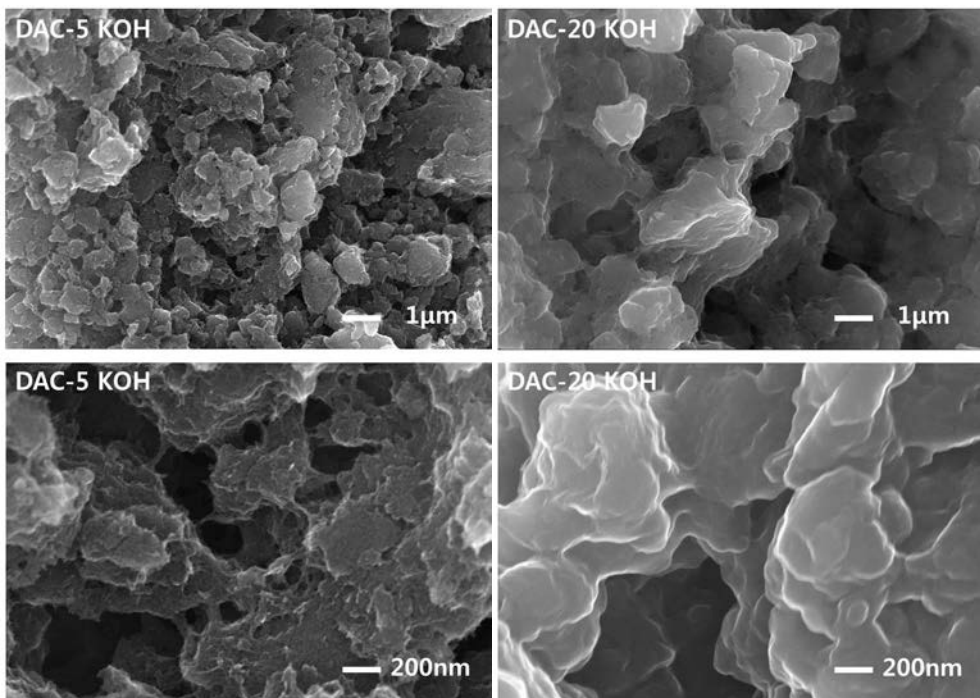


그림 21 dry-milled AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

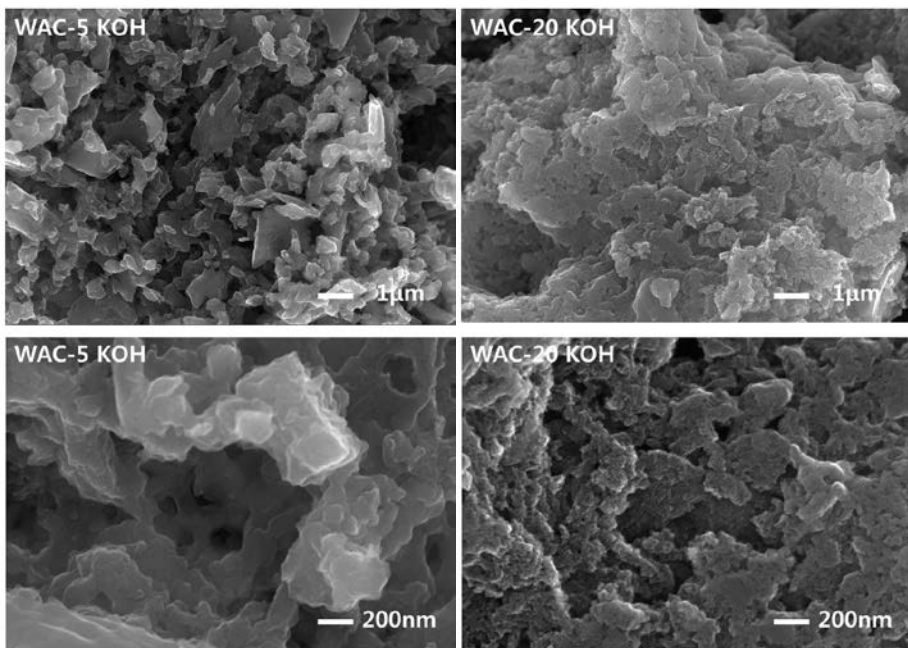


그림 22 wet-milled AC 분말의 KOH activation 후 SEM image

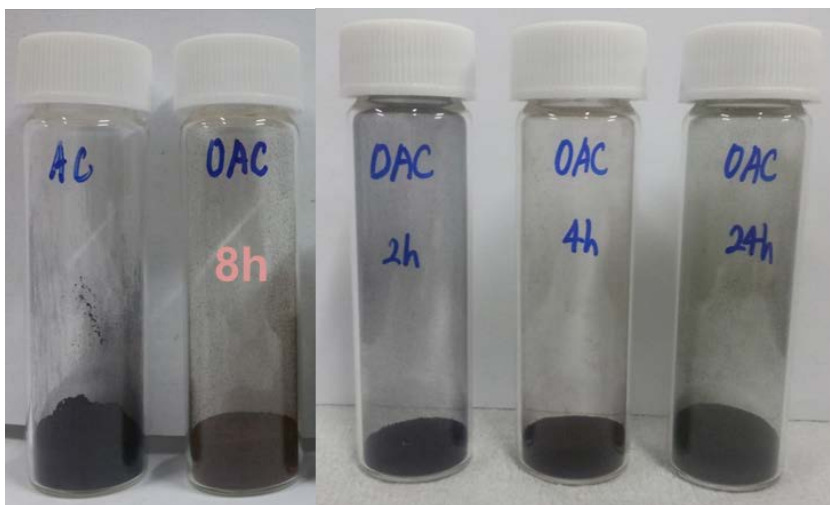


그림 23 산화 시간에 따른 Oxidized W20의 모습

Oxidation time	2h	4h	8h	24h
C/O ratio	1.77	1.43	1.02	3.48
SSA(m ² /g)	1504	1473	1112	942

표 6 W20의 Oxidation time에 따른 oxidation level과 SSA

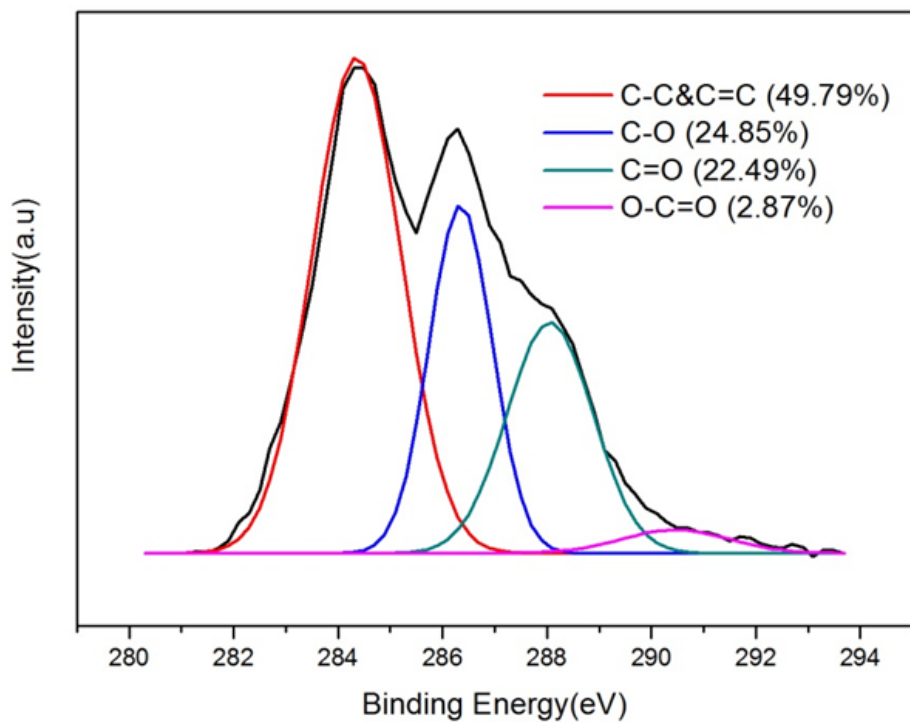


그림 24 O-W20의 C 1s XPS profile

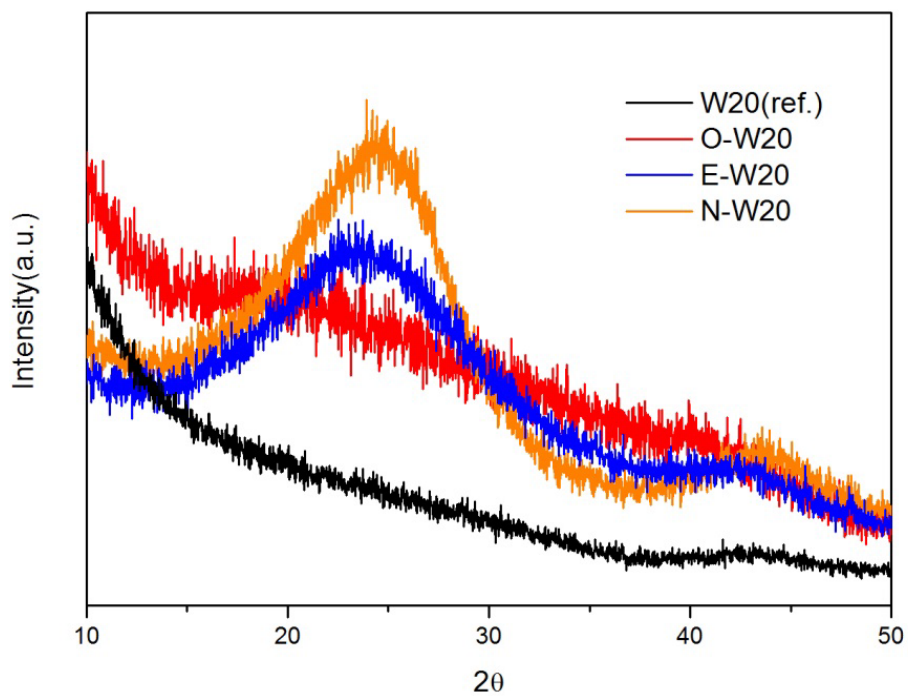


그림 25 oxidized(O-W20), thermal reduced(E-W20), nitrogen doped(N-W20)
된 W20의 XRD profile

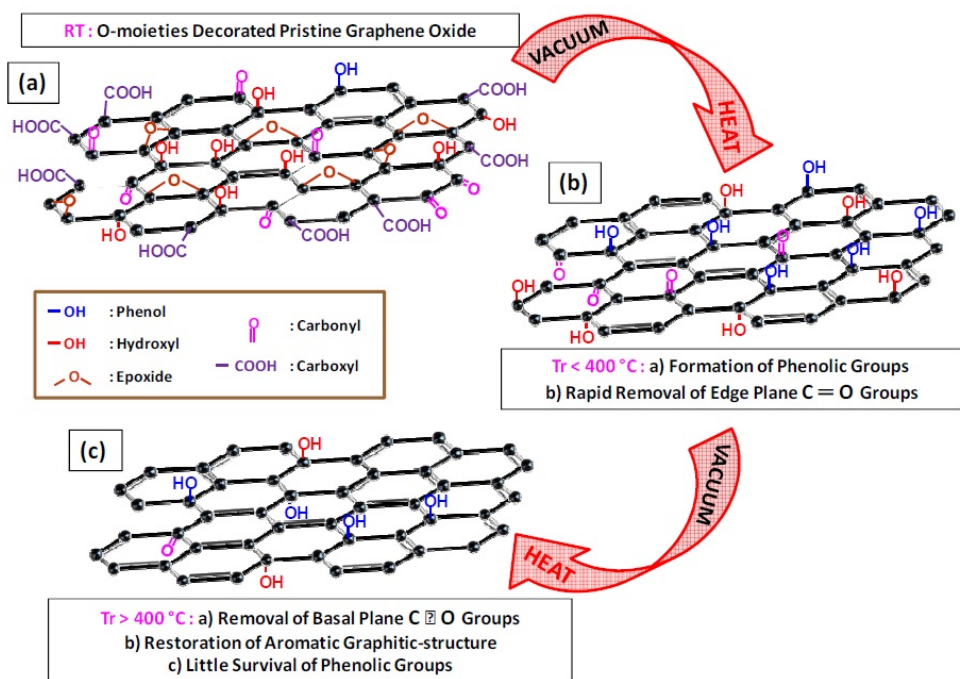


그림 26 Oxidized carbon의 thermal reduction recovery에 관한 모식도³⁴

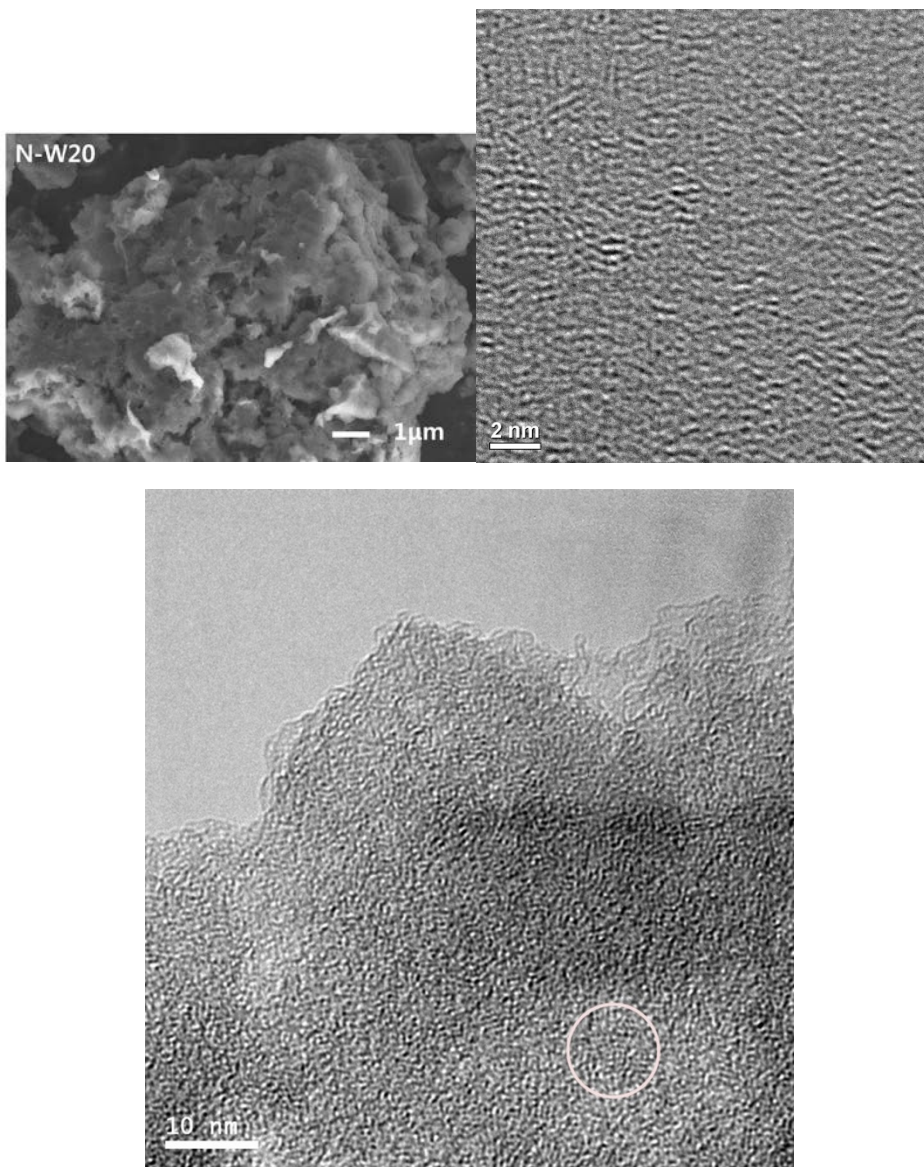


그림 27 N-W20의 SEM image와 TEM image

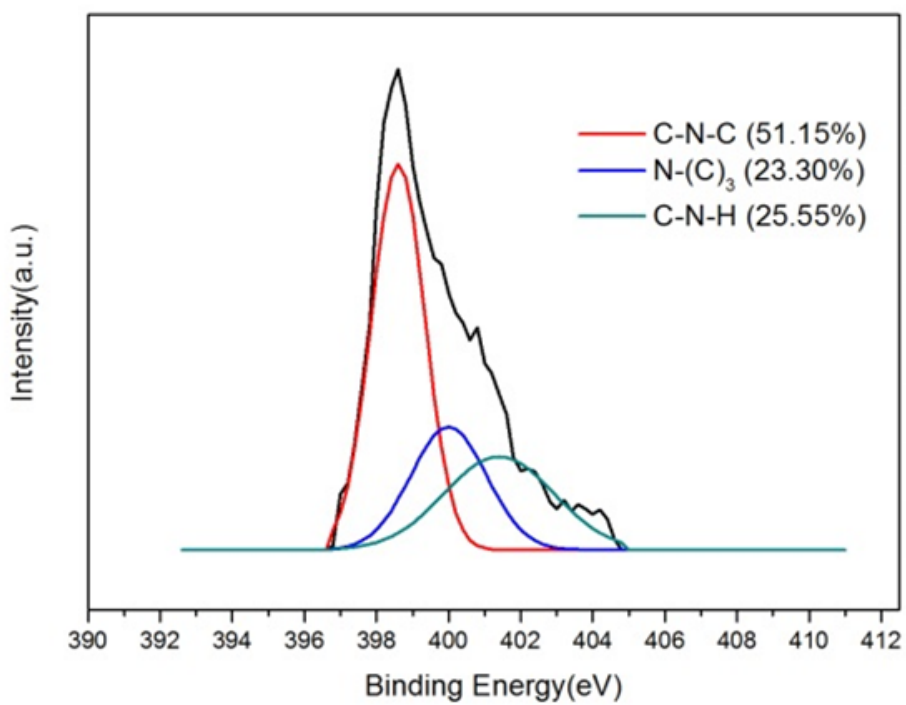


그림 28 N-W20의 N 1s XPS profile

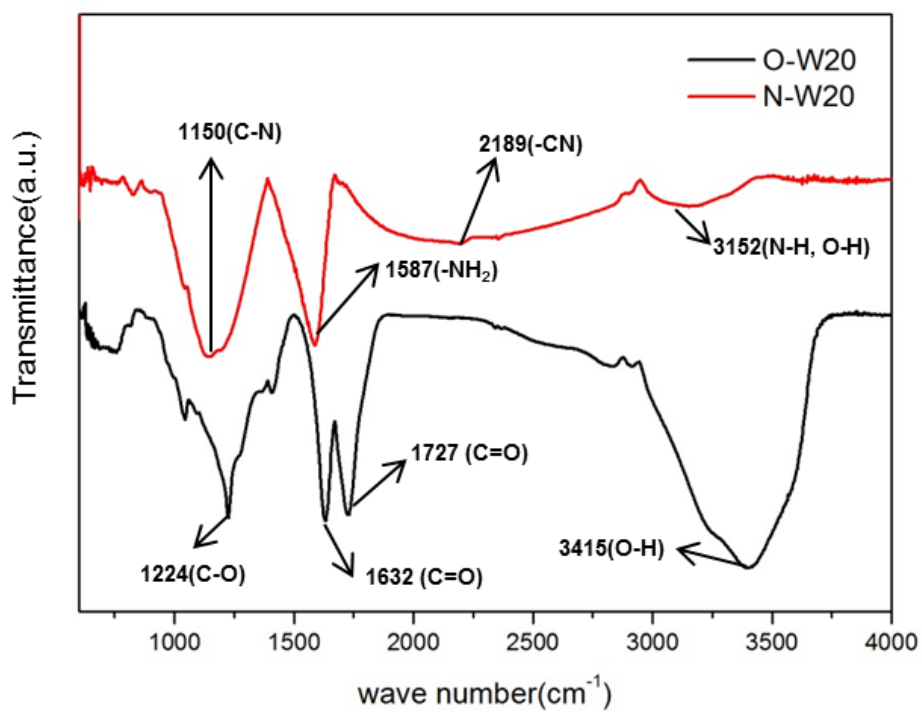


그림 29 O-W20과 N-W20의 FT IR spectra 비교

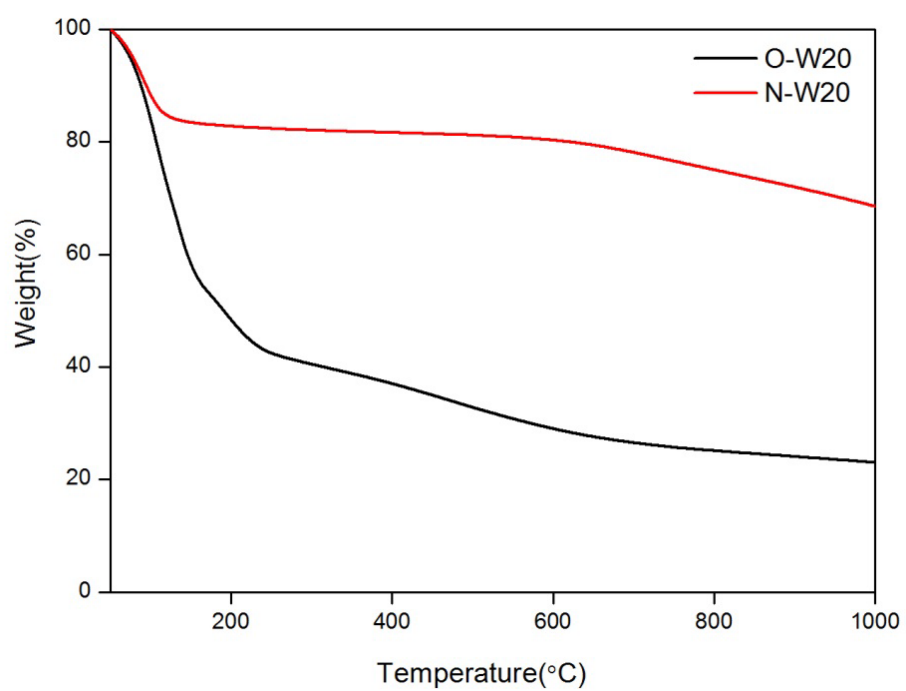


그림 30 O-W20과 N-W20의 Thermo Gravimetric Analysis(TGA) profile

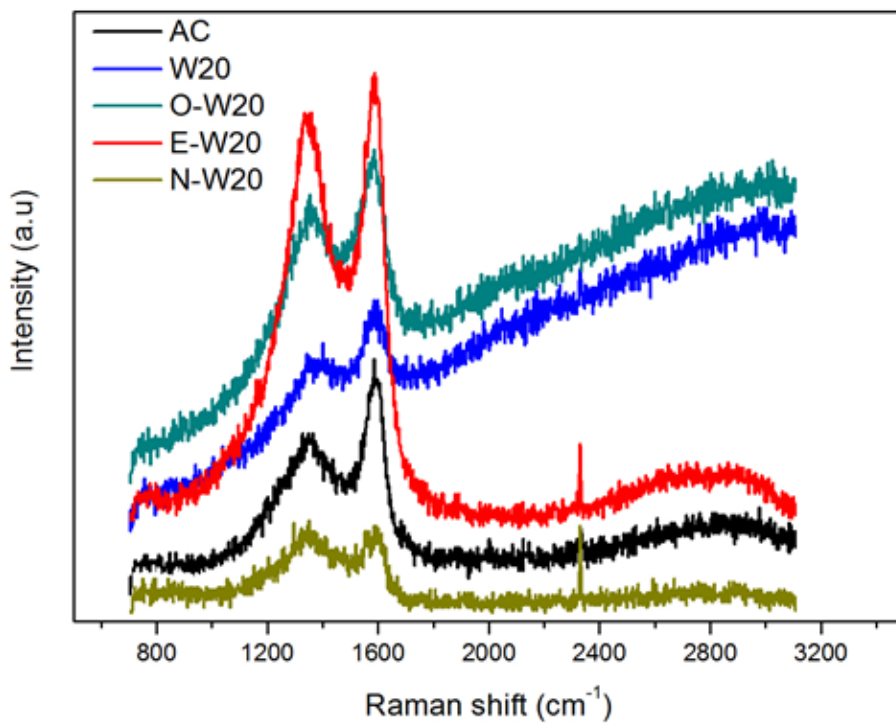


그림 31 AC, W20, O-W20, E- W20 그리고 N- W20의 Raman spectra

Sample	AC	W20	O-W20	E-W20	N-W20
I_D/I_G	0.75	1.21	0.96	0.96	1.09
SSA(m ² /g)	1573	3685	1112	1495	844

표 7 각 sample들의 I_D/I_G ratio와 SSA

Sample (C/O ratio, <i>note</i>)		No Oxidation (<i>W20, ref.</i>)	Oxidation 2h (1.77)	Oxidation 4h (1.43)	Oxidation 8h (1.02, <i>O-W20</i>)	Oxidation 8h (1.02, slow reduction)
550°C in NH ₃	C(%)	93.7	90.9	89.7	85.3	87.2
	O(%)	6.3	6.8	4.9	2.3	12.8
	N(%)	0	2.2	5.4	12.4	0
	SSA(m ² /g)	3234	1563	1209	844	1012

표 8 Oxidation level에 따른 nitrogen contents와 SSA

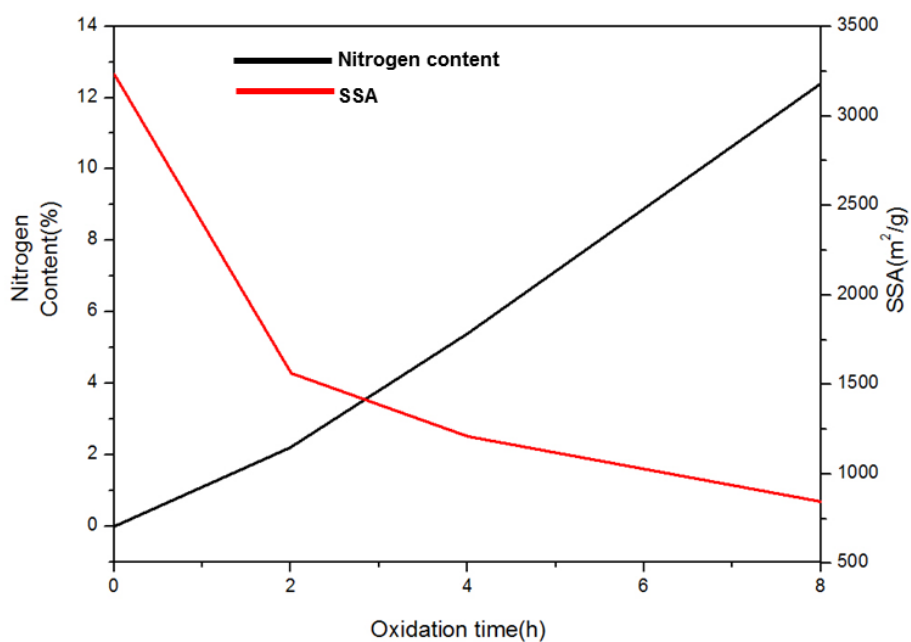


그림 32 N-doped activated carbon의 SSA와 nitrogen contents의 관계

Abstract

Synthesis of Nitrogenous Porous Activated Carbon

HyunJae Lee

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Activated carbon (AC) is gaining great attention in recent years due to its potential for the gas adsorption properties and the electrochemical energy conversion and storage (EECS). Nitrogen doping has been recognized as an efficient way to render the properties of AC and extend

its potential use for various applications. The main factors which represent the properties of AC are high surface area and large pore volume. Unfortunately increasing nitrogen contents in carbon materials has resulted in decreasing specific surface area of AC. In previous research, they usually carbonized precursors which already contain the nitrogen source. But there were limits to increase specific surface area and amount of nitrogen contents. To overcome the limits, this thesis researches about the synthesis of relatively high nitrogen doped carbon, maintaining the high specific surface area by way of top down method.

Keywords: Activated carbon, nitrogen doping, specific surface area, pore volume

Student number: 2012-20628